

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-184076

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)8月12日
 C 09 J 3/14 J B R 7102-4J
 // C 09 J 3/00 J A R 7102-4J
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 接着性に優れた嫌気性接着剤

⑯ 特 願 昭61-24938

⑰ 出 願 昭61(1986)2月8日

⑱ 発 明 者 岡 本 孝 則 香川県仲多度郡多度津町若葉町6-33
 ⑱ 発 明 者 森 久 一 香川県三豊郡三野町大見甲1404-1
 ⑱ 発 明 者 松 田 鎔 明 丸亀市津森町738-2
 ⑲ 出 願 人 大倉工業株式会社 丸亀市中津町1515番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小川 一美

明 細 書

1. 発明の名称

接着性に優れた嫌気性接着剤

2. 特許請求の範囲

1 嫌気重合性単量体に有機過酸化物と硬化促進剤を添加して得られる空気存在下では硬化しないが空気を遮断することにより硬化する一液性の嫌気性接着剤において、該嫌気性接着剤の総量に対して少なくとも0.001重量%のポリリン酸の塩が添加されていることを特徴とする接着性に優れた嫌気性接着剤。

2 ポリリン酸の塩がCa塩、またはMg塩であることを特徴とする特許請求の範囲第1項の嫌気性接着剤。

3 硬化促進剤の種類及びその嫌気重合性単量体に対する添加量が次のa)またはb)であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の嫌気性接着剤。

a) O・ベンゾイックスルフィミド0.1～5重量%と複素環第2級アミン、複素環第3級ア

ミン、芳香族第3級アミン、アリールスルホニルヒドラジドおよび水から選ばれる1種または2種以上0.1～5重量%との混合物

b) O・ベンゾイックスルフィミドと前記a)におけるアミンとの塩0.2～10重量%

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は金属部品のゆるみ止めや固定等を使用される一液性の嫌気性接着剤に関するものであり、各種材質の金属に対して優れた接着性を示す接着剤を提供するものである。

従来の技術

従来よく知られている嫌気性接着剤は特公昭43-6545、特公昭44-852号公報にみられる如く、多官能メタクリレートからなる嫌気重合性単量体に有機過酸化物やゲル化安定剤を添加して調整されており、工業分野においてネジ部のゆるみ止めや固定、配管部のシール等に幅広く使用されている。また特公昭46-31680公報、特公昭48-9460号公報等においては嫌

気性接着剤にカルボキシル基含有化合物を添加することにより、また特公昭52-39694公報、特開昭57-83572号公報等においては、有機酸性リン酸エステルを添加することにより接着強度が改善されることを提案している。しかしながらこれらは耐酸性や保存安定性、接着速度等の点で問題があり充分満足できる性能を有しているとはいえない。

一方、本発明者等は、先に嫌気性接着剤に極く少量のポリリン酸を添加することによって従来の嫌気性接着剤にない優れた接着性と保存安定性が付与され、接着速度や耐熱性の点でも満足できることを見出した(特開昭60-32868号公報)。即ちネジ部や平面同士の接着において、短時間で接着して優れた接着強度を示すと共に室温での保存においては、長時間ゲル化や増粘および接着速度の低下等の変質を伴わない高性能の嫌気性接着剤である。

発明が解決しようとする問題点

本発明者等はポリリン酸を含有する嫌気性接着

剤の金属に対しても発揮できるようにすることである。

問題点を解決するための手段

本発明者等は前記技術の欠点を解消するため鋭意研究の結果、鉄に対して接着強度を著しく高める作用を有するポリリン酸中のリン酸基が表面処理金属に対しては嫌気硬化を阻害する要因になっていることを見出した。そこでリン酸基を中和したポリリン酸の塩をポリリン酸のかわりに用いたところ、鉄に対する接着性は保持したままメッキ材質やステンレス鋼に対する接着性が著しく改善されることを見出し本発明に至ったものである。

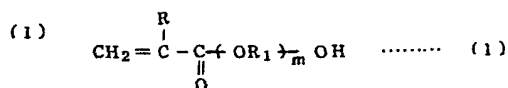
即ち本発明は、嫌気重合性単量体に有機過酸化剤と硬化促進剤を添加して得られる空気存在下では硬化しないが、空気を遮断することにより硬化する一液性の嫌気性接着剤において該嫌気性接着剤の総量に対して少なくとも0.001重量%のポリリン酸の塩が添加されていることを特徴とする接着性に優れた嫌気性接着剤に関するものである。

嫌気重合性単量体としては、エチレングリコー

剤について更に詳細に検討を進めた結果、被着体の金属が鉄の場合には優れた接着性を発揮するが、鉄以外の金属表面に対しては、その種類によって接着速度や接着強度が不充分であることが判明した。即ち、近年メッキやコーティング等の金属処理技術が進歩し、錆やねじのかじりつき現象に対して強い抵抗を示すようになってきているが、このような処理技術が進歩するにつれて、逆に金属表面の接着剤に対する活性は悪くなっている。特に嫌気性接着剤の場合は、硬化機構が空気の遮断と金属の触媒効果によるため、金属表面の影響を受け易く表面処理の良好な金属表面は裸の金属と接着剤との接触が阻害されて、従来の嫌気性接着剤では接着困難になってきているのが現状である。ポリリン酸を添加した本発明者等による嫌気性接着剤も最近のメッキ材質やステンレス等に対して本来の接着性を充分に発揮できなくなっている。

本発明の目的は、ポリリン酸を含有する嫌気性接着剤が本来有している接着性を鉄以外の表面材

ルジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、ジフェニル(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジブチル(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジシクロペンチニル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート類、ポリエステル(メタ)アクリレート類、エポキシ化合物に(メタ)アクリル酸を付加して得られるエポキシ(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリル基を分子中に含有する可溶性のエラストマー類、ウレタンポリ(メタ)アクリレート類及び次の一般式



(式中、Rは水素またはメチル基、 R_1 は炭素数2～4個のアルキレン基またはハロゲン化アルキレン基、 m は1～8の整数を示す。)

の化合物があげられる。以上の嫌気重合性単量体の他に耐熱性を向上させる目的でトリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタ)アクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、ジアルルフタレート、フェニルマレイミド等を一部併用することもできる。

硬化促進剤は本発明において、主として接着速度を速くする目的で使用され、特に次のa)またはb)が好ましい。

- a) O・ベンゾイックスルフィミドと複素環第2級アミン、複素環第3級アミン、芳香族第3級アミン、アリアルスルホニルヒドラジドおよび水から選ばれる1種または2種以上との混合物。
- b) O・ベンゾイックスルフィミドと前記a)におけるアミンとの塩。

添加量は、嫌気重合性単量体に対してa)の場合はO・ベンゾイックスルフィミドとその他の化合物

オキサイド類、ジアルシルパーオキサイド類及びパーオキシエステル類等があげられるが、特に α -ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、 p -メンタンヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類が最も好適である。添加量は嫌気重合性単量体100重量部に対して0.1～1重量部が適当である。

ポリリン酸の塩としては、アミン塩、アンモニウム塩、金属塩があげられる。好ましい塩の例は、アンモニア、モノエタノールアミン、 n -ブチルアミン、 n -ヘキシルアミン、キノリン、Ca、Mg、Al、Zn、Ti、Ba、Na、K等の塩であり、中でもCa塩、Mg塩が優れた効果を発揮する。添加量は嫌気性接着剤の総量に対して少なくとも0.001重量%、好ましくは0.005重量%以上である。ポリリン酸の塩は公知のどのような方法に従って合成しても差し支えないが、好適な方法としては、ポリリン酸をまず適当な溶媒に溶解し室温～100℃の範囲でこれにアンモニウム塩の場合はアンモ

がそれぞれ0.1～5重量%であり、b)の場合は0.2～10重量%が好ましい。

複素環第2級アミンとしては1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,4-テトラヒドロキナリジン、6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン等があげられ、複素環第3級アミンとしては、キノリン、キナリジン、6-メチルキノリン、フェナジン、キノキサリン等があげられる。また、芳香族第3級アミンとしてはN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル- p -トルイジン、N,N-ジメチル- α -ナフテルアミン、N,N-ジメチル- m -アニシジン等があげられる。アリアルスルホニルヒドラジドとしては、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド等が好適である。O・ベンゾイックスルフィミドと前記アミン類との塩は特公昭53-47266号公報に記載する方法によって容易に合成することができる。

有機過酸化物としては、ハイドロパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、ジアルキルパー

ニア水、金属塩の場合は金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、キレート化物、アミン塩の場合はアミンを所定量添加して攪拌することにより得られる。反応によって副生する水等の不純物は、本発明においては除去する必要はない。またポリリン酸のリン酸基を全て塩の形にする必要はなく、理論値の10～80%程度で、遊離のリン酸基が残存している状態のものであっても差支えなく、むしろ合成操作上有利である。

本発明のような効果はポリリン酸の塩に独特であって類似構造のリン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、亜リン酸の塩では全く得られない。

本発明において更に必要に応じて重合禁止剤、着色剤、増粘剤、チクソトロピック剤、可塑剤、光増感剤、酸化防止剤等を適量混合することも可能である。

作用

ポリリン酸の接着性に与える作用については特開昭60-32868号公報で示した如くポリリン酸の-POH基により被着体との親和性が向上す


ることによって接着強度が著しく増大すると考えられるが、逆に鉄以外の金属表面に対しては嫌気硬化を妨げる原因となっている。本発明においては、 $-POH$ 基の一部または全部を塩にかえることにより被着体に対する親和性を保持したまま鉄以外の金属表面に対する嫌気硬化性を向上させることに成功したものである。

参考例 - ポリリン酸塩の合成 -

ポリリン酸をヒドロキシプロピルメタクリレートに溶解して10重量%の溶液とし、これに所定量の中和剤を加えてポリリン酸の塩を合成した。合成条件及び生成物の形状は表1の通りであり、生成物はヒドロキシプロピルメタクリレート溶液のまま使用に供した。

(以下余白)

表 1

No	塩の種類	中和剤の種類と添加量(理論中和量)	反応条件	生成ヒドロキシプロピルメタクリレート溶液の形状
1	アンモニウム	アンモニア水 (100%)	室温で発熱終了後 50℃ 3時間	乳濁液体
2	マグネシウム	MgO (100%)	50℃ 3.5時間	透明液体
3	マグネシウム	MgO (20%)	50℃ 3.5時間	透明液体
4	亜鉛	ZnO (80%)	50℃ 3時間	透明液体
5	カルシウム	Ca(OH) ₂ (80%)	50℃ 3時間	乳濁液体
6	ナトリウム	Na ₂ CO ₃ (80%)	50℃ 2時間、70℃ 3時間	白濁。上澄み液を使用
7	カリウム	K ₂ CO ₃ (80%)	50℃ 2時間、70℃ 3時間	白濁。上澄み液を使用
8	バリウム	BaO (50%)	50℃ 3時間	白濁。上澄み液を使用
9	チタニウム	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ (50%)	50℃ 3.5時間	透明液体
10	アルミニウム	Al(OC ₃ H ₇) ₃ (50%)	50℃ 3.5時間	半透明液体
11	モノエタノールアミン	HOCH ₂ CH ₂ NH ₂ (50%)	50℃ 1時間	透明液体
12	ブチルアミン	C ₄ H ₉ NH ₂ (50%)	50℃ 1時間	透明液体
13	ヘキシルアミン	C ₆ H ₁₃ NH ₂ (80%)	50℃ 1時間	白濁。上澄み液を使用
14	キノリン	 (80%)	50℃ 1時間	白濁。上澄み液を使用

実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 5

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2.6 モル付加物のジメタクリレート 50 重量部（以下単に部と略記する）、ヒドロキシプロピルメタクリレート 50 部の混合物に増粘剤としてポリメチルメタクリレート 6 部を添加し、80℃で30分加熱溶解した。これに、0-ベンゾイックスルフィド 0.87 部を添加して溶解した後室温に冷却し、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン 0.63 部、クメンハイドロパーオキサイド 0.3 部、参考例で得られたポリリン酸の塩を所定量、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）0.005 部、水 2 部を添加して均一に混合溶解し嫌気性接着剤を得た。得られた接着剤について、鉄、クロムメッキ、ステンレスのボルト、ナットに対するセットタイム、破壊トルク強度、脱出トルク強度を測定した。尚、比較の為にポリリン酸、ピロリン酸またはピロリン酸の 50% 中和カルシウム塩を添加した系およびいずれも添加していない系についても測定した結果を表 2 に示す。表 2 より明らかな如く、無添

ルク強度は回転によって最初に接着が破壊される時のトルクを示し、脱出トルク強度はその後 1/4、1/2、3/4、1 回転時のそれぞれのトルクの平均値とした。

（以下余白）

加系（比較例 5）は、鉄、クロムメッキに対する接着強度が低く、ポリリン酸を添加した系（比較例 2）は鉄に対する接着強度は改善されるが、クロムメッキ、ステンレスに対する接着性が著しく低下している。またピロリン酸及びその塩を含有する系（比較例 3、4）については接着改善効果がなく本発明のポリリン酸の塩を添加した系のみ各種材質に対して良好な接着性を示している。

尚、各接着剤の性能試験は J A I - 6 - 1979 に準じて次のように行った。

○セットタイム

M 10 のボルトのネジすじ上に接着剤を塗布し、ナットをねじこんで締めつけトルクを加えない状態で 23℃で放置し、接着の開始によってナットが手で動かなくなるまでの時間を測定し、セットタイムとした。

○破壊トルクおよび脱出トルク強度

同上の接着したボルト、ナットを更に 23℃で 24 時間放置した後トルクレンチにて破壊トルクおよび脱出トルク強度を測定した。破壊ト

表 2

ポリリン酸の塩の塩類(参考例6で示す)及び塩としての添加量(部)			接 着 性					
			鉄		クロムメッキ		ステンレス	
			セットタイム (分)	炭シトルク (kg・cm)	セットタイム (分)	炭シトルク (kg・cm)	セットタイム (分)	炭シトルク (kg・cm)
実施例 1	6	0.005	5	430/455	60	95/283	110	200/280
2	2	0.01	4	550/437	25	470/420	35	470/300
3	3	0.03	4	445/420	90	220/400	90	285/350
4	4	0.01	4	430/310	30	400/490	25	420/390
5	5	0.01	4	525/489	40	260/470	40	385/380
6	6	0.01	7	535/325	120	250/348	25	320/235
7	7	0.01	7	500/375	180	205/298	40	270/260
8	8	0.01	7	525/362	120	250/344	30	380/260
9	9	0.01	7	410/400	50	240/340	45	280/430
10	10	0.01	7	455/395	40	265/425	20	390/280
11	11	0.01	7	425/520	150	250/438	60	220/400
12	12	0.01	7	550/463	150	225/319	100	200/370
13	13	0.01	7	415/365	180	215/310	100	160/330
14	14	0.01	7	440/410	150	190/350	60	320/430
比較例 1	2	0.0005	5	210/360	60	180/330	70	240/300
2	ポリリン酸	0.01	5	420/381	>180	20/0	>120	180/315
3	ピロリン酸	0.02	5	180/360	>180	0/0	>120	60/100
4	ピロリン酸・Mg塩	0.02	5	180/397	120	40/28	>120	175/310
5	なし		4	205/343	60	120/265	45	220/308

※ 破断トルク/脱出トルク

実施例 15、比較例 6～7

トルエンジイソシアネートとヒドロキシプロピルメタクリレートの1対2反応生成物50部をヒドロキシプロピルメタクリレート50部に溶解し、0-ベンゾイックスルフィミドの6-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン塩2部を添加し80℃で10分間加熱溶解した。次いで室温に冷却し、クメンハイドロパーオキサイド0.3部、参考例の65のポリリン酸のCa塩を0.01部(塩としての添加量)およびエチレンジアミンのジメタクリル酸塩0.02部を水2部に溶解した溶液を添加して均一に溶解し嫌気性接着剤を得た。得られた接着剤について各種材質に対する接着性を実施例1～14と同様に測定した結果を表3に示す。比較の為にポリリン酸のCa塩のかわりに同量のポリリン酸を添加した系(比較例6)およびいずれも添加していない系(比較例7)についても測定した。実施例1～14と同様の傾向が得られ、ポリリン酸のCa塩添加系は接着速度、接着強度共良好な値を示した。

発明の効果

実施例で明らかな如く、嫌気硬化性組成物にポリリン酸の塩を添加することにより各種材質の金属に対して著しく接着性が改善された。

表 3

ボルト・ナット の種類	物 性	実施例 15	比較例 6	比較例 7
鉄	セットタイム(分)	8	8	8
	炭シトルク(kg・cm)	570/373	550/378	270/385
クロムメッキ	セットタイム(分)	35	60	35
	炭シトルク(kg・cm)	340/310	350/374	180/328
ステンレス	セットタイム(分)	15	30	18
	炭シトルク(kg・cm)	380/308	390/310	180/318
クロメート	セットタイム(分)	45	80	40
	炭シトルク(kg・cm)	180/468	100/158	120/325
亜鉛メッキ	セットタイム(分)	12	25	13
	炭シトルク(kg・cm)	420/470	400/400	300/425

特許出願人 大倉工業株式会社

代理人 小 川 一 美

手続補正書(自発補正)

昭和61年3月10日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1, 事件の表示 特願昭61-24938号

2, 発明の名称

接着性に優れた嫌気性接着剤

3, 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町1515番地

名 大倉工業株式会社

4, 代理人

住 所 東京都杉並区和田1丁目32番14号

氏 名 (5994) 弁理士 小川一美



5, 補正の対象 明細書

6, 補正の内容

明細書中

- (1) 2頁下から4行「調整」を「調製」と補正する。
- (2) 2頁下から2行「46-31680」の次に「号」を挿入する。
- (3) 3頁2行「52-39694」の後に「号」を挿入する。

(4) 3頁6行「耐酸性」を「耐熱性」と補正する。

(5) 3頁17行「嫌気」の次に「性」を挿入する。

(6) 10頁10行「独特」の「持」を「特」と補正する。

(7) 11頁9行「ポリリン酸」の後に「和光純薬工業調製試薬」を挿入する。